

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

MATÉRIA ORGÂNICA EM NEOSSOLO DE ALTITUDE: INFLUÊNCIA DO MANEJO DA PASTAGEM NA SUA COMPOSIÇÃO E TEOR⁽¹⁾

Mariana da Luz Potes⁽²⁾, Deborah Pinheiro Dick⁽³⁾, Ricardo Simão
Diniz Dalmolin⁽⁴⁾, Heike Knicker⁽⁵⁾ & Alessandro Samuel da Rosa⁽⁶⁾

RESUMO

A queima da pastagem após o inverno é uma prática antiga em solos de altitude, que visa principalmente ao rebrote da vegetação. Entretanto, o impacto do manejo da pastagem na matéria orgânica do solo de Neossolo de altitude ainda é pouco conhecido. O presente trabalho propôs-se a investigar a composição e o teor de matéria orgânica em perfis de Neossolo da região de São José dos Ausentes, RS, e relacionar os resultados com a ocorrência de queimadas e com o pastejo, empregando como comparação solo sob mata nativa. Os ambientes estudados foram: campo nativo pastejado (2 animais ha⁻¹) sem queima há 22 anos, campo nativo pastejado sujeito à queima bienal (0,5 animal ha⁻¹) e mata nativa adjacente à área de pastagem. Foram coletadas amostras compostas nas camadas de 0–5, 5–10, 10–15 e 15–30 cm, sendo determinados os teores de óxidos de Fe (Fe_d e Fe_o), de C e de N e realizadas análises de espectroscopia de infravermelho e de termogravimetria. O ambiente alterado periodicamente pelo fogo apresentou maior teor de matéria orgânica em camadas subsuperficiais e, em geral, maior proporção de estruturas quimicamente mais lábeis, comparativamente à pastagem sem queima. Nesse ambiente, o menor teor de C foi atribuído ao pastejo mais intensivo do que o da pastagem alterada pelo fogo. A distribuição de C no ambiente de mata nativa assemelhou-se à de pastagem sem queima. No entanto, na mata a proporção de matéria orgânica de baixo peso molecular extraível com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, relacionada principalmente à atividade microbiana, superou aquela encontrada sob pastagem nativa.

Termos de indexação: queima, labilidade química, óxidos de ferro.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em abril de 2009 e aprovado em novembro de 2009.

⁽²⁾ Mestre em Ciências do Solo, PPG-Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970 Porto Alegre (RS). E-mail: marianapotes@yahoo.com.br

⁽³⁾ Professora Associada do Departamento de Físico-Química, Instituto de Química e Faculdade de Agronomia, UFRGS. Bolsista do CNPq. E-mail: deborah.dick@ufrgs.br

⁽⁴⁾ Professor Adjunto do Departamento de Solos, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Av. Roraima 1000, CEP 97105-900 Santa Maria (RS). E-mail: dalmolin@pq.cnpq.br

⁽⁵⁾ Professora do Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC, Espanha. E-mail: knicker@irnase.csic.es

⁽⁶⁾ Acadêmico do Curso de Agronomia, UFSM. E-mail: alessandrosamuel@yahoo.com.br

**SUMMARY: SOIL ORGANIC MATTER IN HIGHLAND LEPTOSOLS:
INFLUENCE OF PASTURE MANAGEMENT ON COMPOSITION
AND CONTENT**

Burning pastures after the winter is a traditional practice in highland soils, whose main purpose is the regrowth of vegetation. However, the impact of fire, as well as the influence of grazing on the organic matter of Leptosols is still unknown. The purpose of this study was to investigate the composition and content of organic matter in soil profiles from São José dos Ausentes, state of Rio Grande do Sul, and to relate the results with the occurrence of burning and grazing, in comparison with a soil under native forest. The following environments were studied: grazed native pasture (2 animals ha⁻¹) without burning for 22 years; grazed native pasture (0.5 animals ha⁻¹) burned every two years; and native forest adjacent to the pasture area. Composed soil samples were collected from four layers (0–5, 5–10, 10–15 and 15–30 cm) in which contents of C, of N, and of iron oxides (Fe_d and Fe_o) were determined and infrared spectroscopy and thermogravimetry analyses performed. The subsurface layers of the fire-affected environment contained greater organic matter contents, and in general, a composition with higher proportion of chemically labile structures, in comparison with the unburned pasture. In the latter environment, the lower C content than in the burned pasture was ascribed to more intensive grazing. The C distribution in the native forest environment was similar to that of the unburned pasture. Nevertheless, in the samples under forest, the proportion of organic matter of low molecular weight, extractable with 0.1 mol L⁻¹ HCl and related mainly to microbial activity, exceeded that of the pasture environment.

Index terms: burning, chemical lability, iron oxides.

INTRODUÇÃO

A queima das pastagens para estimular o seu rebrote após o inverno ou para controle da invasão de plantas arbustivas indesejadas é uma prática comum (Behling & Pillar, 2007). Entretanto, quando realizada com frequência, a queima da vegetação pode conduzir, a médio e longo prazo, à deterioração das propriedades químicas do solo (Dick et al., 2008a), reduzindo seu potencial produtivo (Heringer & Jacques, 2002).

Em relação ao efeito do fogo na matéria orgânica do solo (MOS), os resultados obtidos são conflitantes. Em solos sob floresta na região do Mediterrâneo, submetidos à ocorrência periódica de fogo espontâneo na estação seca, foi observado tanto aumento como diminuição do teor de C do solo (Santín et al., 2008). Em contrapartida, em solos de Cerrado, alterações no estoque de C não foram identificadas após 21 anos de queima (Roscoe et al., 2000).

A temperatura e intensidade da queima, que dependem do clima da região e época do ano em que ocorrem, bem como a natureza química da vegetação queimada, alteram a composição química do produto formado. Queimas de menor intensidade (temperatura < 350 °C) produzem maior quantidade de material carbonizado, porém com menor grau de aromaticidade do que queimas mais intensas (Knicker et al., 2006; Knicker, 2007). A queima aeróbia de celulose emite mais CO₂ do que a de lignina, no entanto a matéria orgânica pirogênica resultante da celulose é mais rica em grupos aromáticos (62 %) do que a da lignina (40 %) (Knicker et al., 2008a).

A incorporação da matéria orgânica pirogênica na matéria orgânica estabilizada do solo contribui inicialmente para o aumento da fração aromática da MOS, mas o estímulo à produção vegetal pela ação do fogo conduz ao aumento simultâneo de estruturas orgânicas menos recalcitrantes (Knicker et al., 2006). Além de um incremento no estoque de C provocado pelo fogo, Santín et al. (2008) também observaram diminuição da relação alquil/O-alkil C, determinada por RMN de ¹³C, na composição química da MOS sob floresta na Espanha. A maior proporção de estruturas bioquimicamente mais lábeis nesses solos, comparativamente a ambientes não alterados pelo fogo, foi atribuída ao acúmulo de material vegetal fresco, produzido logo após a queima da vegetação.

Ao lado de técnicas espectroscópicas, técnicas termodegradativas fornecem informações úteis em estudo da composição química da MOS, pois baseiam-se na temperatura de decomposição dos diversos grupos funcionais (Rosa et al., 2005). Matéria orgânica com maior proporção de grupos funcionais e de cadeias alifáticas apresenta maior perda de massa em temperaturas inferiores a 400 °C, enquanto a presença de estruturas mais complexas e mais resistentes à termodegradação na composição da MOS acarreta perda de massa em temperaturas mais elevadas (Citter & Airolidi, 2006). Em geral, a matéria orgânica pirogênica sofre maior perda de massa em temperaturas acima de 500 °C e, quanto maior o grau de condensação ou de cristalização, mais alta será essa temperatura, podendo chegar a 650 °C (Hsieh & Bugna, 2008).

A região fisiográfica dos Campos de Cima da Serra, localizada no nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, é caracterizada pela presença de solos rasos cobertos por extensas áreas de pastagem natural intercaladas com “manchas” de mata de *Araucaria* sp. (Behling & Pillar, 2007). Estudos recentes mostraram que a MOS de ambientes de pastagem dessa região apresenta baixo grau de humificação, contendo proporções consideráveis de estruturas bioquimicamente lábeis do tipo C O-alquil (52 a 59 %) (Dick et al., 2008b). Em virtude da topografia acidentada e do afloramento de rochas que dificultam o manejo adequado do solo, a queima dos resíduos da vegetação no fim da estação do inverno e início da primavera é uma prática comum e antiga, cujo objetivo principal é supostamente promover o rebrote da pastagem (Heringer & Jacques, 2002). O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto da queima e do pastejo no teor e no conteúdo de matéria orgânica de Neossolo Litólico, por meio de técnicas químicas, espectroscópicas e termodegradativas. Para fins de comparação, foram analisadas amostras de solo sob floresta nativa de área adjacente ao campo nativo.

MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo foi realizado no município de São José dos Ausentes, RS, na região fisiográfica denominada Campos de Cima da Serra. O solo de origem basáltica foi classificado como Neossolo Litólico húmico típico (Embrapa, 2006). O clima da região é classificado como Cfb, com temperatura média em torno de 14,4 °C e precipitação pluvial média anual de 2.468 mm.

Os ambientes estudados situam-se entre 1.260 e 1.310 m de altitude e constaram de campo nativo pastejado há menos de um ano sem queima (1SQ) (28 ° 35 ' 43 " S, 49 ° 51 ' 59 " O), campo nativo pastejado há vinte e dois anos sem queima (22SQ) (28 ° 35 ' 27 " S, 49 ° 52 ' 30 " O) e mata nativa (MN) (28 ° 35 ' 4,4 " S, 49 ° 52 ' 9,9 " O). No ambiente 1SQ, cuja lotação é de 0,5 animal ha⁻¹, a queima é realizada bienalmente entre os meses de agosto e setembro, sendo a coleta deste estudo realizada 240 dias após o último evento de fogo. No ambiente 22SQ, a lotação é de 2 animais ha⁻¹ durante o ano inteiro. Em ambos os ambientes de pastagem, que são usados para a pecuária há mais de cem anos sem aplicação de insumos, a vegetação é constituída principalmente por gramíneas cespitosas; no ambiente MN, a mata é de galeria e com *Araucaria angustifolia* (Heringer & Jacques, 2002). Em cada ambiente, distantes entre si de 1 a 3 km, foi selecionada uma área representativa de 150 x 150 m em posição semelhante na paisagem, onde foram abertas duas trincheiras de aproximadamente 1 x 1 m de superfície e 0,3 m de profundidade. A amostragem foi realizada nas profundidades de 0 a 5, 5 a 10, 10 a 15 e 15 a 30 cm, em triplicata em cada trincheira (uma em cada face),

para compor a amostra da repetição de campo. No ambiente 1SQ, amostras de vegetação senescente (VS) e de vegetação queimada (VQ) foram coletadas em área próxima no momento da queima. No ambiente MN (VMN), foram coletados resíduos de folhas e ramos finos na liteira, que foram separados por tamanho > 2 e < 2 mm. As amostras de vegetação de cada ambiente, coletadas em triplicata, foram secas ao ar, maceradas em gal de ágata e secas em estufa a 50 °C sob vácuo.

As amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em malha de 2 mm, sendo determinados em cada repetição de campo (24 amostras ao todo) os principais atributos químicos (Tedesco et al., 1995) e a granulometria (Embrapa, 1997). Os teores de óxidos de Fe pedogênicos (Fe_p) foram determinados após extração com ditionito-citrato-bicarbonato de Na em temperatura ambiente (Dick & Schwertmann, 1996), e os teores de óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Fe_o), após extração com solução de oxalato de amônio (Schwertmann, 1964).

A desmineralização das amostras e concentração da MOS foram realizadas com solução de HF 10 % (v/v) (Dick et al., 2005). A fim de avaliar a perda de MOS pelo tratamento com HF, que é solúvel em meio ácido e não está associada intimamente aos minerais, realizaram-se três extrações sucessivas com HCl 0,1 mol L⁻¹ previamente ao tratamento com HF, adicionando-se 30 mL de solução de ácido a 10 g de solo. A suspensão foi mecanicamente agitada durante 2 h e, posteriormente, centrifugada por 10 min a 3.000 rpm. Os extratos ácidos de cada etapa foram adicionados e a concentração de C foi determinada por espectrometria UV/Vis (Dick et al., 1998). A seguir, adicionaram-se 30 mL de solução de HF 10 % ao solo, procedendo conforme já descrito. Após o descarte do sobrenadante, essa operação foi repetida sete vezes. A MOS concentrada (MOS_{HF}) foi lavada quatro vezes com água deionizada, seca em estufa em temperatura inferior a 50 °C e pesada. O teor de cinzas foi determinado gravimetricamente após aquecimento em mufla a 750 °C durante 4 h.

Os teores de C e de N nas amostras de solo (C e N) e na MOS_{HF} (C_{HF} e N_{HF}) foram determinados (duplicata) por análise elementar (Perkin Elmer 2400), sendo calculada a relação C/N antes e após tratamento com HF ([C/N]_{HF}). Com o objetivo de avaliar possíveis extrações preferenciais de C ou N pela solução de HF, foi calculado o índice R pela razão (C/N)/([C/N]_{HF}) (Dick et al., 2005).

As recuperações de C (C_R) e de N (N_R) após o tratamento com HF foram calculadas pela equação C_R = M_R x C_{HF}/C e N_R = M_R x N_{HF}/N, em que M_R é o percentual de massa remanescente após o tratamento com HF. A análise da MOS_{HF} e do solo por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu FTIR 8300) foi realizada em pastilhas de KBr (1 mg amostra:100 mg KBr), empregando-se 32 scans e resolução de 4 cm⁻¹, no intervalo espectral de 4.000 a 600 cm⁻¹. A atribuição das bandas de absorção foi realizada segundo Farmer

(1974) e Tan (1996), sendo calculado o índice de aromaticidade ($I_{C=C}/I_{C-H}$) (Cheftez et al., 1996), que relaciona a intensidade de absorção em torno de 1.640 cm^{-1} , atribuída aos grupos aromáticos, com aquela em 2.920 cm^{-1} , que representa os grupos alifáticos (Dick et al., 2008a).

A análise termogravimétrica da MOS_{HF} foi feita em duplicata (TA Instruments, TGA-Q50) sob atmosfera de N_2 , empregando-se 5 a 10 mg de amostra. O peso inicial foi estabilizado a $30\text{ }^\circ\text{C}$ e a razão de aquecimento foi de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $1.000\text{ }^\circ\text{C}$. As curvas de termodecomposição foram divididas em regiões, de acordo com a decomposição de diferentes estruturas (Crittter & Airolidi, 2006). A recalcitrância química da MOS_{HF} foi estimada pela razão entre a perda de massa no terceiro intervalo ($470\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$) e aquela no segundo intervalo ($105\text{--}470\text{ }^\circ\text{C}$) de temperatura ($Mp_{470-800}/Mp_{105-470}$).

As amostras de vegetação (VS, VQ e VMN) foram caracterizadas por análise elementar. Os dados experimentais foram analisados por meio de desvio-padrão e análises de correlação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Atributos químicos e granulometria

Os solos estudados, nos três ambientes (1SQ, 22SQ e MN), apresentam baixo pH (entre 4,2 e 4,7) associado a um elevado teor de Al trocável (entre 6,5 e

$4,7\text{ cmol}_c\text{ dm}^{-3}$) e baixa soma de bases (inferior a $3,0\text{ cmol}_c\text{ dm}^{-3}$). Solos ácidos e com baixa reserva de nutrientes são característicos da região dos Campos de Cima da Serra do RS (Silva et al., 2008). Esses solos são predominantemente argilosos, com teor de argila entre 400 e 570 g kg^{-1} .

Teores de óxidos de Fe e de C e N do solo

Os teores de óxidos de Fe pedogênicos (Fe_d) variaram de 23 a 31 g kg^{-1} na camada superficial e aumentaram em profundidade em todos os ambientes (Quadro 1).

Os teores de óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Fe_o) variaram de $5,3$ a 10 g kg^{-1} e aumentaram gradualmente em profundidade apenas no ambiente 1SQ. Os teores de Fe_d e Fe_o deste estudo estão no intervalo de valores observados para solos de altitude da mesma região fisiográfica (Silva et al., 2008). A razão Fe_o/Fe_d , que informa sobre o grau de cristalinidade dos óxidos de Fe pedogênicos (Schwertmann, 1964), diminuiu com a profundidade em todos os ambientes (Quadro 1), indicando que óxidos de Fe da camada de 15–30 cm apresentam maior grau de cristalinidade do que os de superfície. Esse comportamento pode ser atribuído ao maior teor de MOS em superfície, o que inibe a cristalização do óxido de Fe (Dick et al., 2005). No entanto, a falta de correlação entre Fe_o/Fe_d e teor de C indica que esse não é o principal fator na variação dessa razão.

Entre os ambientes sob pastagem nativa, os maiores valores da relação Fe_o/Fe_d foram observados em 1SQ. Em outro estudo (Knicker et al., 2008b), amostras de

Quadro 1. Teor de C e N no solo e na vegetação e relação C/N, teor de Fe_o e de Fe_d e razão Fe_o/Fe_d em Neossolo Litólico sob pastagem nativa há um (1SQ) e 22 anos sem queima (22SQ) e sob mata nativa (MN)

Ambiente	Profundidade	C	N	C/N	Fe_o	Fe_d	Fe_o/Fe_d
	cm	g kg ⁻¹			g kg ⁻¹		
1SQ	0–5	$130 \pm 12^{(1)}$	$9,7 \pm 2,8$	$13 \pm 2,7$	7,8	23,2	0,34
	5–10	112 ± 11	$8,0 \pm 0,8$	$14 \pm 2,9$	8,1	31,8	0,25
	10–15	100 ± 3	$6,6 \pm 0,6$	$15 \pm 0,9$	8,6	43,0	0,20
	15–30	68 ± 8	$4,6 \pm 0,0$	$15 \pm 1,7$	10,0	55,6	0,18
22SQ	0–5	120 ± 25	$8,9 \pm 1,2$	$13 \pm 1,0$	5,8	28,1	0,21
	5–10	70 ± 1	$5,8 \pm 0,9$	$12 \pm 2,2$	6,1	28,5	0,21
	10–15	63 ± 5	$5,5 \pm 0,5$	$12 \pm 2,0$	6,1	29,8	0,20
	15–30	56 ± 12	$4,9 \pm 0,4$	$11 \pm 1,5$	5,3	36,3	0,15
MN	0–5	88 ± 27	$7,6 \pm 0,7$	$12 \pm 2,5$	7,8	30,5	0,25
	5–10	74 ± 5	$6,0 \pm 2,3$	$12 \pm 5,8$	7,4	32,9	0,22
	10–15	52 ± 5	$4,5 \pm 1,0$	$11 \pm 1,5$	6,9	34,3	0,20
	15–30	41 ± 4	$4,3 \pm 0,6$	$10 \pm 0,3$	8,1	40,1	0,20
Média ± Desvio-padrão					$7,3 \pm 1,3$	$34,5 \pm 8,6$	$0,22 \pm 0,05$
VS	–	399 ± 6	$6,2 \pm 0,2$	$65 \pm 2,5$	n.d.	n.d.	n.d.
VQ	–	235 ± 4	$3,8 \pm 0,2$	$60 \pm 3,1$	n.d.	n.d.	n.d.
MN	> 2 mm	476 ± 16	$19 \pm 0,9$	$25 \pm 0,3$	n.d.	n.d.	n.d.
MN	< 2 mm	324 ± 31	$17,7 \pm 2,2$	$18 \pm 0,5$	n.d.	n.d.	n.d.

⁽¹⁾ Média ± desvio-padrão (n = 2). ⁽²⁾ nd: não determinado. VS: vegetação senescente; VQ: vegetação queimada; MN: vegetação da mata nativa.

matéria orgânica concentrada (MOS_{HF}) desse mesmo ambiente apresentaram maior proporção de C na forma de grupos [O-alkil+N-alkil], determinados por RMN de ^{13}C CP/MAS, comparativamente ao ambiente 22SQ. A elevada proporção de grupos do tipo carboidratos associada ao maior teor de C nas amostras de 1SQ (Quadro 1) foi atribuído ao maior aporte de material orgânico decorrente do estímulo ao rebrote e aumento imediato de nutrientes provocado pelo fogo logo após o inverno (Knicker et al., 2008b). A correlação dos dados de Fe_o/Fe_d do presente estudo com a proporção de [O-alkil+N-alkil] $_{RMN}$ de Knicker et al. (2008b) resultou significativo a 5,5 % (Figura 1). Uma possível explicação para esse resultado é que compostos orgânicos resultantes da atividade microbiana e que compõem a MOS interagem com a superfície dos óxidos de Fe via grupos O-alkil e N-alkil por complexação de superfície, provocando um processo contínuo de dissolução-precipitação. Como consequência, ocorre alteração da cristalinidade da superfície do mineral. A interação entre MOS e óxidos de Fe com a participação dos grupos O-alkil + N-alkil foi comprovada por Schöning et al. (2005).

Os teores de C variaram de 40 a 130 g kg⁻¹ e em todas as áreas diminuíram em profundidade (Quadro 1). Nos ambientes sob pastagem, os maiores valores foram encontrados no ambiente 1SQ, sendo que nas camadas de 5–10 e 10–15 cm superaram em 37 % os valores observados para o 22SQ. Esse resultado pode estar relacionado ao rápido consumo do compartimento lábil da MOS e menor aporte de resíduo após eliminação do fogo, conforme observado por Knicker et al. (2008b) em solos sob pastagem nativa há cinco anos sem queima, na mesma região do presente estudo. Por outro lado, o pastejo mais intensivo em 22SQ comparativamente a 1SQ, ao consumir maior quantidade de forragem, impede o crescimento da parte aérea e, conseqüentemente, diminui o sistema radicular. Assim, decresce também o aporte subsuperficial de resíduos vegetais à MOS.

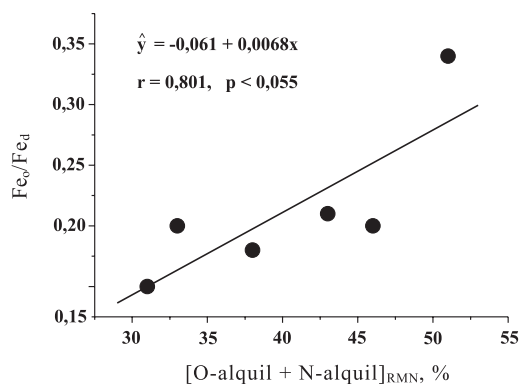


Figura 1. Relação entre Fe_o/Fe_d do solo e a proporção de [O-alkil+N-alkil] determinada por ^{13}C RMN CP/MAS na MOS_{HF} de amostras sob pastagem (um ano e 22 anos sem queima) (Knicker et al., 2008b) em Neossolo Litólico.

A relação C/N variou de 11 a 15 nas amostras de pastagem e, com exceção da camada de 0–5 cm, foi sempre maior no ambiente 1SQ (Quadro 1), confirmando a depleção de N em profundidade em 1SQ. Valores da relação C/N mais elevados em áreas de pastagem de solos subtropicais brasileiros sob ação de queimadas foram também observados por Dick et al. (2008a). Os valores de C/N obtidos para a vegetação senescente (VS) e para a vegetação queimada (VQ) da região foram semelhantes, porém aproximadamente cinco vezes maior do que os observados para a MOS da camada de 0–5 cm (Quadro 1). Considerando que a principal fonte para a MOS nessa camada é o resíduo da parte aérea da planta, uma mineralização preferencial de C em relação ao N ocorre durante a decomposição, como esperado.

No solo sob mata nativa, os teores de C e de N foram inferiores aos observados em 1SQ e semelhantes aos valores observados sob 22SQ (Quadro 1). Entretanto, a relação C/N para a vegetação de mata foi inferior à de pastagem; portanto, a qualidade do resíduo vegetal não alterou essa relação na MOS dos ambientes amostrados, concordando com os resultados observados por Dick et al. (2008b).

Desmineralização com HF 10 %

A desmineralização das amostras levou à concentração da MOS e ao conseqüente aumento dos teores de C e de N (Quadro 2).

A relação C/N após tratamento com HF variou de 13 a 19, sendo os valores superiores aos observados no solo antes do tratamento, com exceção da amostra de 0 a 5 cm de 22SQ (Quadro 2). Nas demais amostras, os valores de R variaram de 0,6 a 0,9, indicando perda preferencial de N durante o tratamento, provavelmente pela solubilização de compostos nitrogenados proteicos de origem microbiana (Rumpel et al., 2006). Em geral, as variações de R observadas neste estudo são aceitáveis e, apenas para $0,8 > R > 1,2$, as perdas preferenciais de C ou de N, respectivamente, são relevantes (Dick et al., 2005).

O tratamento prévio do solo com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, empregado no presente estudo, permitiu quantificar a fração orgânica que não está associada intimamente aos minerais e que é perdida no tratamento tradicional com HF por ser solúvel em meio ácido (Dick et al., 2008b). O teor de C extraído no pré-tratamento com HCl variou de 0,9 a 7,6 g kg⁻¹ solo, correspondendo a 1,5 até 9,2 % do teor de C total do solo (Quadro 2). A forma extraída por esse tratamento ácido corresponde a compostos hidrofílicos de baixo peso molecular solúveis em meio ácido, os quais podem estar fracamente associados à fração mineral ou autoassociados por meio de pontes de cátions de esfera externa (Dick et al., 1998). Essa fração compreende provavelmente também a matéria orgânica dissolvida, sendo constituída por exsudatos de raízes e produtos resultantes da decomposição da MOS (Kalbitz et al., 2000).

Quadro 2. Teor de C e de N do solo após tratamento com HF (C_{HF} e N_{HF}) e relação $[C/N]_{HF}$, índice R, recuperação de massa, de C e de N após tratamento com HF (M_R , C_R e N_R), teor de C em extrato de HCl 0,1 mol L⁻¹, razão entre C_{HCl} e C do solo e índice de aromaticidade $I_{C=C}/I_{C-H}$ em Neossolo Litólico sob pastagem nativa há um (1SQ) e 22 anos sem queima (22SQ) e sob mata nativa (MN)

Ambiente	Profundidade	C_{HF}	N_{HF}	C/N_{HF}	R	M_R	C_R	N_R	C_{HCl}	C_{HCl}/C_{solo}	$I_{C=C}/I_{C-H}$
	cm	— g kg ⁻¹ —				— % —			g kg ⁻¹	%	
1SQ	0–5	464	25	19	0,7	18	64	46	3,0	2,3	1,1
	5–10	429	24	18	0,8	15	56	44	2,2	2,0	1,0
	10–15	428	24	18	0,8	14	58	49	1,6	1,6	1,0
	15–30	446	24	18	0,8	11	71	57	1,0	1,5	2,5
22SQ	0–5	378	28	13	1,0	16	49	50	3,3	2,8	1,1
	5–10	395	28	14	0,9	11	63	56	1,5	2,2	1,1
	10–15	396	27	15	0,8	10	62	49	1,6	2,5	1,2
	15–30	350	23	15	0,7	8	52	39	0,9	1,6	1,5
MN	0–5	325	22	15	0,8	16	59	46	7,6	8,7	0,9
	5–10	274	19	14	0,9	11	40	35	6,3	8,5	1,2
	10–15	289	20	14	0,8	12	67	53	4,7	9,2	1,2
	15–30	206	14	15	0,6	11	54	35	3,3	7,9	2,8

Os teores de C_{HCl} e de C_{HCl}/C sob MN foram de quatro a seis vezes superiores aos verificados sob pastagem (Quadro 2), evidenciando a maior abundância desses compostos mais lábeis em solos sob mata, o que é consequência provavelmente da atividade microbiana mais intensa nesse ambiente (Kalbitz et al., 2000). Essa explicação é corroborada pelos resultados obtidos em solos de altitude do sul de Santa Catarina, que apresentaram maior teor de C de biomassa microbiana no ambiente de mata de araucária em comparação à pastagem nativa (Baretta et al., 2005). Enquanto C_{HCl}/C diminui em profundidade nos ambientes sob pastagem, no solo sob mata essa relação mantém-se elevada (Quadro 2), indicando uma migração no perfil de matéria orgânica dissolvida. Segundo Guggenberger & Kaiser (2003), cerca de 10 a 25 % do aporte de C é lixiviado sob forma de C orgânico dissolvido para camadas subsuperficiais. A relação direta entre C do solo e C_{HCl} manifestou-se diferentemente entre os três ambientes (Figura 2), sugerindo contribuição diferenciada do tipo de substrato e da microflora para a fração de C_{HCl} . Conforme Kalbitz et al. (2000), tanto a liteira como a matéria orgânica estabilizada são fontes para a matéria orgânica dissolvida.

A recuperação de C (C_R) e N (N_R) após o tratamento com HF variou entre 40 e 71 % e de 35 a 57 %, respectivamente (Quadro 2). Esses valores são inferiores aos observados para a camada superficial de Neossolos Litólicos sob pastagem nativa da mesma região fisiográfica (Dick et al., 2008b) e indicam que a MOS do presente estudo é, portanto, comparativamente mais hidrofílica e mais associada aos minerais. As perdas de MOS devido ao tratamento com HF são usualmente atribuídas à solubilização de compostos orgânicos hidrofílicos solúveis em meio ácido que estavam sorvidos ou não em argilominerais ou óxidos de Fe e

que foram liberados em função da dissolução dos argilominerais pelo HF (Dick et al., 2005).

A massa recuperada (M_R) após tratamento com HF variou amplamente entre as profundidades e os ambientes (Quadro 2). A M_R apresentou correlação com o teor de C do solo ($r = 0,85$, $p < 0,001$) e, portanto, nesses solos a massa remanescente é determinada pelo teor de MOS, conforme já verificado para solos de altitude de diferentes classes e com elevado teor de C (Dick et al., 2008b).

Comportamento espectral do solo e da MOS_{HF}

Os espectros de FTIR do solo apresentaram o mesmo padrão em todos os ambientes (Figura 3a,b,c). Os picos em 3.706 e 3.628 cm⁻¹ são atribuídos aos estiramentos de Al–OH (externo e interno, respectiva-

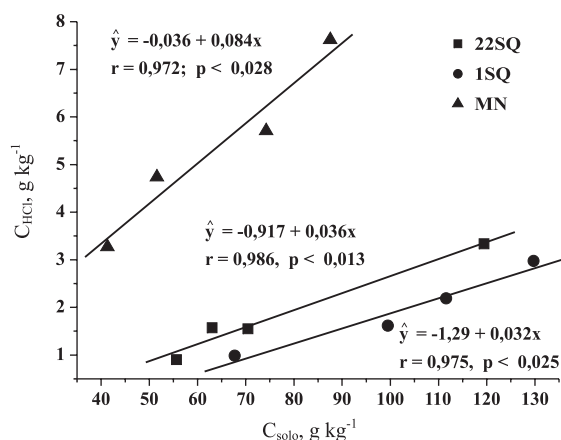


Figura 2. Relação entre o teor de carbono do extrato de HCl (C_{HCl}) e o do Neossolo Litólico sob pastagem nativa há um (1SQ) e 22 anos sem queima (22SQ) e sob mata nativa (MN).

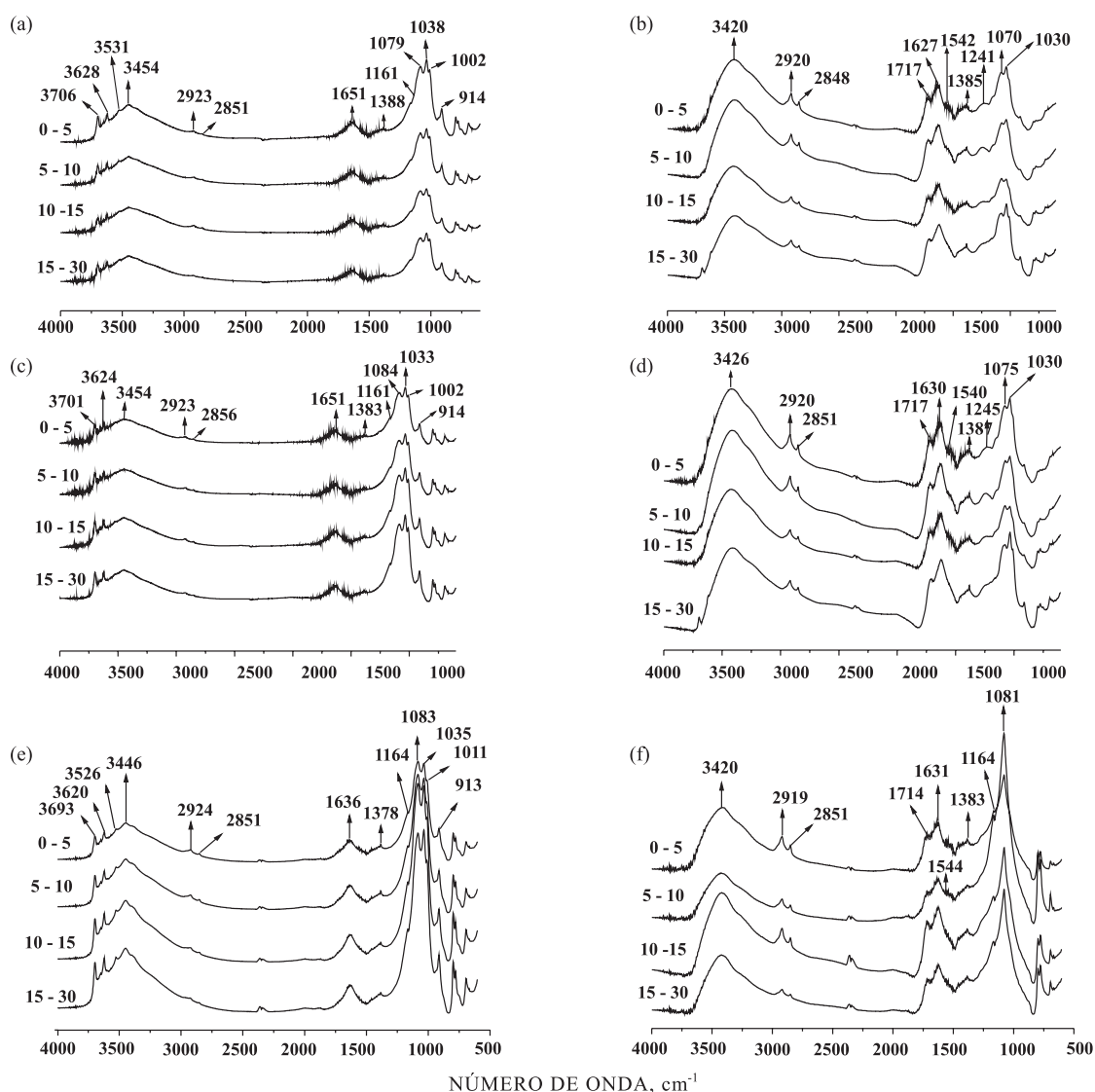


Figura 3. Espectros de FTIR do solo (a,b,c) e da matéria orgânica concentrada com HF (MOS_{HF}) (d,e,f) nos ambientes sob pastagem nativa há um (1SQ) (a,d) e 22 anos sem queima (22SQ) (b,e) e sob mata nativa (MN) (c,f).

mente) da caulinita, enquanto as bandas em 1.079, 1.038, 1.002 e 914 cm^{-1} correspondem às vibrações do Si–O da caulinita e do quartzo. Nas três amostras foram identificadas bandas de estiramento dos grupos C–H na região de 2.923 e 2.851 cm^{-1} , devido à presença de matéria orgânica. Nas amostras 1SQ e MN, os picos em 3.531 e 3.526 cm^{-1} (Figura 3a,c) são referentes à gibbsita e correspondem às bandas de absorção do estiramento Al–OH desse mineral. Resultados semelhantes foram obtidos por Silva et al. (2008) em amostras de horizontes superficiais de Neossolos Litólicos sob pastagem nativa da mesma região.

Nos espectros de FTIR da MOS_{HF} (Figura 3d,e,f), a ausência das bandas referentes aos componentes minerais confirma a sua dissolução pelo tratamento com HF. As principais bandas de absorção observadas nos espectros foram: 3.420 cm^{-1} , atribuída a ligações–OH

em ponte; duas bandas em 2.920 e 2.850 cm^{-1} , devido ao estiramento C–H de alifáticos; 1.717 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O do grupo carboxílico; 1.630 cm^{-1} , atribuída à vibração C=C de grupos aromáticos e estiramento assimétrico de C=O de COO⁻; 1.540 cm^{-1} , referente à deformação N–H e ao estiramento C=N; 1.383 cm^{-1} , referente a C–H de alifáticos; 1.245 cm^{-1} , devido ao estiramento C–O e à deformação OH do grupo carboxílico; 1.075 cm^{-1} , atribuída à ligação C–O de carboidratos; e 1.030 cm^{-1} , referente às vibrações Si–O.

O índice de aromaticidade $I_{C=C}/I_{C-H}$ calculado para a MOS_{HF} variou de 0,9 a 2,8, sendo maior na camada de 15–30 cm (Quadro 2). A proporção de grupos aromáticos determinados por RMN de ^{13}C em amostras de mesma área aumentou gradualmente ao longo do perfil de 17 a 26 % (Knicker et al., 2008b).

O aumento do caráter aromático da MOS_{HF} com a profundidade foi observado em Latossolos subtropicais por Dick et al. (2005), o qual foi atribuído a um efeito de diluição na superfície do solo como resultado do aporte de resíduos, bem como à translocação de compostos aromáticos ao longo do perfil.

Decomposição térmica da MOS_{HF}

No intervalo de temperatura entre 30 e 105 °C, a perda de massa da MOS_{HF} variou entre 1,9 e 4,3 % (Quadro 3) e correspondeu à liberação de água de hidratação (Critter & Airolidi, 2006). No segundo intervalo de temperatura (105–470 °C), com exceção das camadas de 0–5 e 15–30 cm de MN, ocorreram as maiores perdas de massa para todas as amostras analisadas no intervalo de 30 a 996 °C (Quadro 3), indicando a predominância de grupos mais termolábeis em todas as amostras, como grupos fenólicos e carboxílicos, estruturas alifáticas tipo alquil e O-alquil, e de alguns grupos alquil aromáticos (Rosa et al., 2005; Critter & Airolidi, 2006).

No terceiro intervalo de temperatura (470–800 °C), a perda de massa da MOS_{HF} das amostras de pastagem nativa foi inferior à ocorrida no segundo intervalo e é decorrente da decomposição de estruturas orgânicas mais aromáticas e polimerizadas (Critter & Airolidi, 2006). A menor proporção de grupos aromáticos em amostras de solos sob pastagem nativa dessas mesmas áreas foi verificada por espectroscopia de ¹³C RMN por Knicker et al. (2008b). O índice $Mp_{470-800}/Mp_{105-470}$, que informa sobre a recalcitrância química da MOS, foi sempre menor no ambiente 1SQ em comparação ao ambiente 22SQ (Quadro 3), indicando que a MOS de solo sob pastagem nativa submetida

periodicamente à queima é menos recalcitrante do que a MOS em ambiente não alterado pelo fogo. Esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos por Knicker et al. (2008b), que indicam a presença em maior proporção de estruturas C O-alquil em 1SQ (31 a 46 %) em relação ao 22SQ (24 a 36 %). No ambiente de mata, a recalcitrância química da MOS_{HF} foi em geral maior do que sob 22SQ (Quadro 3). Possivelmente esse resultado seja devido à maior proporção de grupos aromáticos derivados da lignina em MOS de solos de floresta (Shrestha et al., 2008).

No intervalo de temperatura mais elevada (800–996 °C), foram observadas as menores perdas de massa da MOS_{HF} devido à decomposição térmica (105 = T = 996 °C) (Quadro 3), correspondendo à decomposição de estruturas com elevado grau de condensação e polimerização (Critter & Airolidi, 2006). No presente estudo, essas estruturas devem ter se formado durante a decomposição em atmosfera inerte, uma vez que sua ocorrência em solos sob vegetação nativa alterados ou não pela queima periódica é improvável (Knicker, 2007).

O resíduo de MOS_{HF} que permanece após o término do processo de termodegradação variou de 31 a 70 % e foi sempre superior ao respectivo teor de cinzas, que variou entre 0,3 e 37 % (Quadro 3). Portanto, a massa remanescente ao término da análise térmica é composta de material inorgânico e de material orgânico resultante da decomposição incompleta da MOS_{HF}. Os valores mais altos de cinzas obtidos na camada de 15–30 cm em 22SQ e em MN indicam a presença de fração inorgânica, constituída principalmente de quartzo e, ou, silicatos neoformados durante o tratamento com HF (Dick et al., 2008b).

Quadro 3. Perda de massa da MOS_{HF} (Mp) em quatro intervalos de temperatura (T), resíduo (T > 996 °C), teor de cinzas da MOS_{HF} e relação $Mp_{470-800}/Mp_{105-470}$ em Neossolo Litólico sob pastagem nativa há um (1SQ) e 22 anos sem queima (22SQ) e sob mata nativa (MN)

Profundidade	Intervalo de temperatura (°C)				Resíduo > 996	Cinzas MOS _{HF}	Mp ₄₇₀₋₈₀₀ / Mp ₁₀₅₋₄₇₀
	30–105	105–470	470–800	800–996			
cm	Mp, %				%		
	1SQ						
0–5	3,9 ± 0,3 ⁽¹⁾	46,5 ± 2,3	13,1 ± 1,5	4,2 ± 0,3	32,3 ± 0,7	0,3 ± 0,3	0,30
5–10	4,2 ± 0,4	42,7 ± 1,2	12,2 ± 2,3	3,6 ± 0,2	33,2 ± 0,0	5,1 ± 0,3	0,29
10–15	3,9 ± 0,4	34,9 ± 0,2	10,8 ± 1,8	5,4 ± 2,6	40,4 ± 0,0	22,4 ± 0,6	0,31
15–30	3,2 ± 0,7	25,2 ± 6,0	8,2 ± 1,4	4,6 ± 1,1	58,9 ± 6,9	17,2 ± 1,5	0,32
	22SQ						
0–5	3,4 ± 0,2	34,8 ± 1,8	17,0 ± 0,0	5,4 ± 0,2	39,4 ± 2,3	28,0 ± 0,2	0,49
5–10	3,4 ± 0,0	34,1 ± 0,0	12,1 ± 4,1	5,4 ± 0,8	45,0 ± 5,0	25,8 ± 1,3	0,35
10–15	3,8 ± 0,3	32,6 ± 1,7	25,9 ± 0,3	6,6 ± 0,6	31,2 ± 1,2	22,9 ± 0,1	0,79
15–30	3,1 ± 0,1	23,2 ± 1,8	13,9 ± 0,4	6,3 ± 0,4	53,4 ± 1,2	35,2 ± 3,8	0,60
	MN						
0–5	4,3 ± 1,5	32,0 ± 3,3	32,4 ± 1,3	10,1 ± 3,3	37,4 ± 9,3	25,9 ± 0,0	1,01
5–10	1,9 ± 0,3	15,4 ± 0,2	10,6 ± 0,4	7,2 ± 0,3	70,2 ± 1,1	27,3 ± 1,2	0,69
10–15	3,1 ± 0,2	25,6 ± 0,3	16,9 ± 0,2	6,6 ± 0,1	56,2 ± 0,9	21,5 ± 3,2	0,66
15–30	2,2 ± 0,0	16,9 ± 2,4	25,2 ± 2,0	6,1 ± 0,1	62,3 ± 4,2	36,7 ± 3,8	1,49

⁽¹⁾ Média ± desvio-padrão (n = 2).

A fim de comparar as perdas de massa no intervalo de 105–470 °C entre as amostras sob pastagem, normalizaram-se esses valores em relação à fração orgânica que sofreu decomposição até 800 °C ($Mp_{105-800}$). A correlação desses dados com a proporção de grupos $[O\text{-alquil}+N\text{-alquil}]_{RMN}$ determinados nas mesmas amostras em outro estudo (Knicker et al., 2008b) resultou significância a 1,7 % (Figura 4), indicando que os principais grupos funcionais decompostos e volatilizados nesse intervalo são do tipo carboidratos.

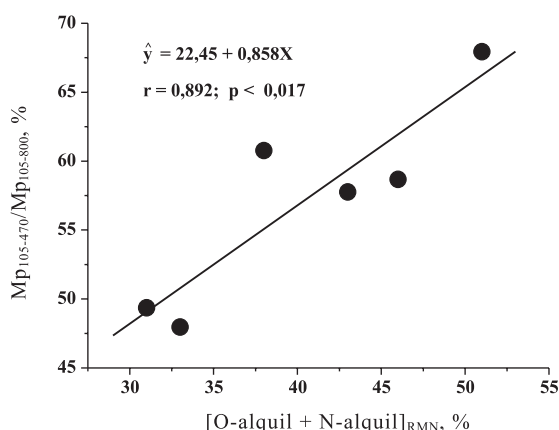


Figura 4. Relação entre o índice $Mp_{105-470}/Mp_{105-800}$ obtido por termogravimetria e a proporção de $[O\text{-alquil} + N\text{-alquil}]$ determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na MOS_{HF} de amostras sob pastagem (um ano e 22 anos sem queima) determinados por ^{13}C RMN CP/MAS (Knicker et al., 2008b) em Neossolo Litólico.

CONCLUSÕES

1. O manejo da pastagem de Neossolo Litólico nos Campos de Cima da Serra, no RS, com queima da vegetação após o inverno mantém os teores de C do solo elevados e conduz à formação de matéria orgânica com maior proporção de estruturas quimicamente mais lábeis, principalmente do tipo carboidratos. Essas estruturas, por sua vez, formam complexos organominerais com óxidos de Fe, levando à redução da cristalinidade do mineral.

2. O pastejo intensivo em ausência de queima provoca diminuição dos teores de C em subsuperfície.

3. No ambiente de mata, a proporção de matéria orgânica de baixo peso molecular, extraível com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e de origem microbiana, é alta, indicando maior atividade microbiana sob mata.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, DAAD e FAPERGS, pelo financiamento do projeto; ao CNPq, pelas bolsas de produtividade

em pesquisa, de mestrado e de iniciação científica; e ao sr. Antonio Lopes, pela disponibilidade das áreas de estudo.

LITERATURA CITADA

- BARETTA, D.; SANTOS, J.C.P.; FIGUEIREDO, S.R. & KLAUBERG FILHO, O. Efeito do monocultivo de *Pinus* e da queima do campo nativo em atributos biológicos do solo no planalto sul catarinense. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:715-724, 2005.
- BEHLING, H. & PILLAR, V.P. Late quaternary vegetation, biodiversity and fire dynamics on the southern Brazil highland and their implication for conservation and management of modern araucaria forest and grassland ecosystems. *Phil. Trans. Soc. B*, 362:243-251, 2007.
- CHEFETZ, B.; HATCHER, P.; HADAR, Y. & CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.*, 25:776-785, 1996.
- CRITTER, S.A.M. & AIROLDI, C. Thermal analysis of Brazilian tropical soils originating from different sources. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17:1250-1258, 2006.
- DICK, D.P. & SCHWERTMANN, U. Microaggregates from Oxisols and Inceptisols: Dispersion through selective dissolutions and physicochemical treatments. *Geoderma*, 74:49-63, 1996.
- DICK, D.P.; GOMES, J. & ROSINHA, P.B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:603-611, 1998.
- DICK, D.P.; GONÇALVES, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KNABNER, I.; SIMOES, M.L. & MARTIN-NETO, L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. *Geoderma*, 124:319-333, 2005.
- DICK, D.P.; MARTINAZZO, R.; DALMOLIN, R.S.D.; JACQUES, A.V.A.; MIELNICZUK, J. & ROSA, A.S. Impacto da queima nos atributos químicos do solo, na composição da matéria orgânica e na vegetação. *Pesq. Agropec. Bras.*, 43:633-640, 2008a.
- DICK D.P.; BARROS, L.S.; INDA JUNIOR, A.V. & KNICKER, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do sul do Brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:2289-2296, 2008b.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.
- FARMER, V.C. The infrared spectra of minerals. Surrey, Mineralogical Society, Adlard & Sons, Bartholmew Press, 1974. 539p. (Monograph, 4)

- GUGGENBERGER, G. & KAISER, K. Dissolved organic matter in soil: Challenging the paradigm of sportive preservation. *Geoderma*, 113:293-310, 2003.
- HERINGER, I. & JACQUES, A.V.A. Acumulação de forragem e material morto em pastagem nativa sob distintas alternativas de manejo em relação às queimadas. *R. Bras. Zootec.*, 31:599-604, 2002.
- HSIEH, Y.P. & BUGNA, G.C. Analysis of black carbon in sediments and soils using multi-element scanning thermal analysis (MESTA). *Org. Geochem.*, 39:1562-1571, 2008.
- KALBITZ, K.; SOLINGER, S.; PARK, J.H.; MICHALZIK, B. & MATZNER, E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Sci.*, 165:277-304, 2000.
- KNICKER, H.; ALMENDROS, G.; GONZALEZ-VILA, F.J.; GONZALES-PEREZ, J.A. & POLVILLO, O. Characteristic alterations of quantity and quality of soil organic matter caused by forest fires in continental Mediterranean ecosystems: A solid-state ^{13}C NMR study. *Eur. J. Soil Sci.*, 57:558-569, 2006.
- KNICKER, H. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. *Biogeochemistry*, 85:91-118, 2007.
- KNICKER, H.; HILSCHER, A.; GONZALEZ-VILA, F.J. & ALMENDROS, G. A new conceptual model for the structural properties of char produced during vegetation fires. *Org. Geochem.*, 39:935-939, 2008a.
- KNICKER, H.; DICK, D.P. & DALMOLIN, R.S.D. Survival of Pyrogenic Organic Matter (PyOM) in Brazilian grassland soils (Campo) In: EGU GENERAL ASSEMBLY 2008, Vienna, 2008. Book of abstracts. Vienna, 2008b.
- ROSA, A.H.; OLIVEIRA, L.C.; BELLIN, I.C.; ROCHA, J.C.; ROMÃO, L.P.C. & DIAS FILHO, N.L. Influence of alkaline extraction on the characteristics of humic substances in Brazilian soils. *Thermochim. Acta*, 433:77-82, 2005.
- ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; VELTHORST, E.J. & PEREIRA, J.A.A. Effects of fire on soil organic matter in a Cerrado "sensu-stricto" from Southeast Brazil as revealed by changes in $\delta^{13}\text{C}$. *Geoderma*, 95:141-160, 2000.
- RUMPEL, C.; RABIA, N.; DERENNE, S.; QUENEA, K.; EUSTERHUES, K.; KOEGEL-KNABNER, I. & MARIOTTI, A. Alteration of soil organic matter following treatment with hydrofluoric acid (HF). *Org. Geochem.*, 37:1437-1451, 2006.
- SANTÍN, C.; KNICKER, H.; FERNÁNDEZ, S.; MENÉNDEZ-DUARTE, R. & ÁLVAREZ, M.A. Wildfires influence on soil organic matter in an Atlantic mountainous region (NW of Spain). *Catena*, 74:286-295, 2008.
- SCHÖNING, I.; KNICKER, H. & KÖGEL-KNABNER, I. Intimate association between O/N-alkyl carbon and iron oxides in clay fractions of forest soils. *Org. Geochem.*, 36:1378-1390, 2005.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-lösung. *Z. Pflanzenernähr. Dung. Bodenk.*, 105:194-202, 1964.
- SHRESTHA, B.M.; CERTINI, G.; FORTE, C. & SINGH, B.R. Soil organic matter quality under different land uses in a mountain watershed of Nepal. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 72:1563-1569, 2008.
- SILVA, L.B.; DICK, D.P. & INDA JÚNIOR, A.V. Solos subtropicais de altitude: Atributos químicos, teor de matéria orgânica e sua resistência à oxidação química. *Ci. Rural*, 38:1167-1171, 2008.
- TAN, K.H. Infrared spectroscopy. In: TAN, H.K., ed. *Soil sampling, preparation and analysis*. New York, Marcel Dekker, 1996. p.278-298.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. *Análise de solo, plantas e outros materiais*. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5)